

DERWENT-ACC-NO: 1985-294163

DERWENT-WEEK: 198547

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: High sensitivity optical recording medium -  
comprises resin base, silicon oxide undercoat, dye based  
recording layer and silicon oxide surface layer

PATENT-ASSIGNEE: TDK CORP [DENK]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0062024 (March 29, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 60204395 A	October 15, 1985	N/A
033 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60204395A	N/A	1984JP-0062024
March 29, 1984		

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11C013/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60204395A

BASIC-ABSTRACT:

Optical recording medium comprises (A) base made of resin, (B) under coat layer and (C) a recording layer consisting of dye or dye compsn. and (D) surface layer. Layers (B) and (D) consist of silicon oxide.

Pref. base (A) is transparent to writing lights and reading lights. Base (A) is acrylic resin or polycarbonate resin. The thickness of (B) is pref. 50-500 angstroms, that of (D) is 50-300 angstroms, and that of (C) is 400-1200 angstroms. Layer (C) comprises dye compsn. contg. dye and resin or dye and

quencher. The dye is cyanine dye or phthalocyanine. The quencher forms ionic complex with dye. The recording medium is written or read from the back of (A). A reflection layer is pref. laminated on (C).

ADVANTAGE - Formation of hard films, as (B) and (D) makes it possible to form pits at a stretch when the temp. is increased. Coefft. of utilisation of energy is improved, the sensitivity is improved. The base (A) has improved solvent resistance, heat resistance, S-N ratio, etc.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HIGH SENSITIVE OPTICAL RECORD MEDIUM COMPRISE RESIN BASE SILICON

OXIDE UNDERCOAT DYE BASED RECORD LAYER SILICON OXIDE  
SURFACE LAYER

DERWENT-CLASS: A89 G06 P75 T03 W04

CPI-CODES: A11-C04B; A12-L03; A12-W01; G06-A; G06-C06; G06-D; G06-F05;

EPI-CODES: T03-B01; W04-C01;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1694U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0486 1292 2499 2595 2600 2608 2654 2718 2729 2841 2851

Multipunch Codes: 014 04- 074 081 143 155 157 158 331 445 472 477 516 523 541 548 575 596 634 649 688

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-127521

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-219210

PAT-NO: JP360204395A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60204395 A  
TITLE: OPTICAL RECORDING MEDIUM  
PUBN-DATE: October 15, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NANBA, NORIYOSHI  
ASAMI, SHIGERU  
AOI, TOSHIKI  
TAKAHASHI, KAZUO  
KUROIWA, AKIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TDK CORP

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP59062024

APPL-DATE: March 29, 1984

INT-CL (IPC): B41M005/26, G11B007/24 , G11C013/04

US-CL-CURRENT: 346/135.1, 428/913

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide an optical recording medium enhanced in sensitivity and S/N ratio and having excellent solvent resistance and heat resistance, by using a ground layer and a surface layer which are formed of silicon oxide, in an optical recording medium comprising a ground layer, a recording layer and a surface layer on a resin base.

CONSTITUTION: The ground layer (preferably, having a thickness of 0.008 $\mu$ m; 0.03 $\mu$ m) consisting of a silicon oxide film is provided on the resin base

(preferably, being substantially transparent to writing light and reading light and consisting of an acrylic resin or a polycarbonate resin), then the recording layer (preferably, consisting of a coloring matter composition comprising a coupled body of a cyanine coloring matter cation and a singlet oxygen quencher and having a thickness of  $0.05 \sim 0.08 \mu\text{m}$ ) is provided thereon, and the surface layer (preferably, having a thickness of  $0.008 \sim 0.012 \mu\text{m}$ ) consisting of a silicon oxide film is provided thereon to obtain the desired optical recording medium.

EFFECT: Writing and reading and conducted on the back side of the base.

USE: A heat-mode optical recording medium.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-204395

⑨ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑧ 公開 昭和60年(1985)10月15日

B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24  
G 11 C 13/04

7447-2H  
8421-5D  
7341-5B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全 33 頁)

⑭ 発明の名称 光記録媒体

⑮ 特 願 昭59-62024

⑯ 出 願 昭59(1984)3月29日

⑰ 発 明 者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

⑰ 発 明 者 浅 見 茂 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

⑰ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

⑰ 出 願 人 ティーディーケー株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

⑰ 代 理 人 弁理士 石井 陽一  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

光記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 樹脂製の基体上に、下地層を有し、この下地層上に、色素または色素組成物からなる記録層を有し、この記録層の上に表面層を有する光記録媒体において、下地層および表面層が酸化珪素からなることを特徴とする光記録媒体。

(2) 基体が、書き込み光および読み出し光に対し、実質的に透明である特許請求の範囲第1項に記載の光記録媒体。

(3) 基体が、アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂である特許請求の範囲第1項または第2項に記載の光記録媒体。

(4) 下地層の厚さが、50～500 Åである特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 表面層の厚さが 50～300 Åである特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 記録層の厚さが 400～1,200 Åである特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素と樹脂とを含む特許請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の光記録媒体。

(8) 記録層が色素組成物からなり、色素組成物が、色素とクエンチャーとを含む特許請求の範囲第1項ないし第7項に記載の光記録媒体。

(9) 色素がシアニン色素またはフタロシアニン色素である特許請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の光記録媒体。

(10) クエンチャーが、色素とイオン結合物を構成している特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

(10) クエンチャーが、色素とイオン結合体を構成している特許請求の範囲第1項ないし第9項のいずれかに記載の光記録媒体。

(11) 基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行う特許請求の範囲第1項ないし第10項のいずれかに記載の光記録媒体。

(12) 記録層に反射層が被覆されていない特許請求の範囲第1項ないし第11項のいずれかに記載の光記録媒体。

3

み出しを行うビット形成タイプのものがある。

このようなビット形成タイプの媒体、特にそのうち、装置を小型化できる半導体レーザーを光源とするものにおいては、これまで、T<sub>0</sub>を主体とする材料を記録層とするものが大半をしめている。

しかし、近年、T<sub>0</sub>系材料が有害であること、そしてより高感度化する必要があること、より製造コストを安価にする必要があることから、T<sub>0</sub>系にかえ、色素を主とした有機材料系の記録層を用いる媒体についての提案や報告が増加している。

例えば、He-Neレーザー用としては、スクワリウム色素(特開昭58-48221号 V.B. Jipson and G. R. Jones, J. Vac. Sci. Technol., 18 (1) 105 (1981))や、金属フクロシアニン色素(特開昭57-82094号、同57-82095号)などを用いるものがある。

また、金属フクロシアニン色素を半導体レーザー用として使用した例(特開昭58-88785号)もある。

5

### 3. 発明の詳細な説明

#### I 発明の背景

##### 技術分野

本発明は、光記録媒体、特にヒートモードの光記録媒体に関する。

##### 先行技術

光記録媒体は、媒体と書き込みないし読み出しヘッドが非接触であるので、記録媒体が摩耗劣化しないという特徴をもち、このため、種々の光記録媒体の開発研究が行われている。

このような光記録媒体のうち、暗室による現像処理が不要である等の点で、ヒートモード光記録媒体の開発が活発になっている。

このヒートモードの光記録媒体は、記録光を熱として利用する光記録媒体であり、その1例として、レーザー等の記録光で媒体の一部を融解、除去等して、ビットと称される小穴を形成して書き込みを行い、このビットにより情報を記録し、このビットを読み出し光で検出して読

4

これらは、いずれも色素を蒸着により記録層薄膜としたものであり、媒体製造上、T<sub>0</sub>系と大差はない。

しかし、色素蒸着膜のレーザーに対する反射率は一般に小さく、反射光量のビットによる変化(減少)によって読み出し符号をうる、現在行われている通常の方式では、大きなS/N比をうることができない。

また、記録層を担持した透明基体を、記録層が対向するようにして一体化した、いわゆるエアースンドイッチ構造の媒体とし、基体をとおして書き込みおよび読み出しを行うと、書き込み感度を下げずに記録層の保護ができ、かつ記録密度も大きくなる点で有利であるが、このような記録再生方式も、色素蒸着膜では不可能である。

これは、通常の透明樹脂製基体では、屈折率がある程度の値をもち(ポリメチルメタクリレートで1.5)、また、表面反射率がある程度大きく(同4%)、記録層の基体をとおし

6

ての反射率が、例えばポリメチルメタクリレートでは80%程度以下になるため、低い反射率しか示さない記録層では検出できないからである。

色素蒸着膜からなる記録層の、読み出しのS/N比を向上させるためには、通常、基体と記録層との間に、A&等の蒸着反射膜を介在させている。

この場合、蒸着反射膜は、反射率を上げてS/N比を向上させるためのものであり、ピット形成により反射膜が露出して反射率が増大したり、あるいは場合によっては、反射膜を除去して反射率を減少させるものであるが、当然のことながら、基体をとおしての記録再生はできない。

同様に、特開昭 55-181880号には、IR-132色素(コダック社製)とポリ酢酸ビニルとからなる記録層、また、特開昭 57-74845号には、1,1'-ジエチル-2,2'-トリカルボシアニンイオグライドとニトロセルローズとからなる記録

7

al., Appl. Phys. Part A 22 (2) 101 (1981)、特開昭 55-87033号] されているが、おそらく昇華温度が高いためであろうと思われるが、書き込み感度が低い。

また、チアゾール系やキノリン系等のシアニン色素やメロシアニン色素でも、高反射率が示される旨が報告[山本他、第27回 応用物理学会予稿集 1p-P-9 (1980)] されており、これにもとづく提案が特開昭 58-112780号になされているが、これら色素は、特に塗膜として設けられたときに、溶剤に対する溶解度が小さく、また結晶化しやすく、さらには読み出し光に対してきわめて不安定でただちに脱色してしまい、実用に供しえない。

このような実状に鑑み、本発明者らは、先に、溶剤に対する溶解度が高く、結晶化も少なく、かつ熱的に安定であって、塗膜の反射率が高いインドレニン系のシアニン色素を単層膜として用いる旨を提案している(特開昭 57-134287号、同 57-134170号)。

9

層、さらには K.Y. Law, et al., Appl. Phys. Lett. 32 (8) 716 (1981) には、3,3'-ジエチル-12-アセチルチアテトラカルボシアニンとポリ酢酸ビニルとからなる記録層など、色素と樹脂とからなる記録層を塗布法によって設けた媒体が開示されている。

しかし、これらの場合にも、基体と記録層との間に反射膜を必要としており、基体裏面側からの記録再生ができない点で、色素蒸着膜の場合と同様の欠点をもつ。

このように、基体をとおしての記録再生が可能であり、T<sub>0</sub>系材料からなる記録層をもつ媒体との互換性を有する、有機材料系の記録層をもつ媒体を実現するには、有機材料自身が大きな反射率を示す必要がある。

しかし、従来、反射層を積層せずに、有機材料の単層にて高い反射率を示す例はきわめて少ない。

わずかに、バナグルフクロシアニンの蒸着膜が高反射率を示す旨が報告(P. Xivits, et

8

また、インドレニン系、あるいはチアゾール系、キノリン系、セリナゾール系等の他のシアニン色素においても、長鎖アルキル基を分子中に導入して、溶解性の改善と結晶化の防止がはかれることを提案している(特開昭 57-182588号、同 57-177778号等)。

さらに、光安定性をまし、特に読み出し光による脱色(再生劣化)を防止するために、シアニン色素に遷移金属化合物クエンチャーを添加する旨の提案を行っている(特開昭 57-188832号、同 57-188048号等)。

しかし、これらも、未だ書き込みの感度の点で、より一層の向上がのぞまれる。

さらには、色素とクエンチャーとのイオン結合体を形成し、これにより再生劣化をより減少し、かつ安定性を高める旨の提案も行っている(特開昭 58-14848号、同 58-18878号、同 58-18715号)。

さらに、このような色素または色素組成物を塗膜として、特に書き込み光および読み出し光

に対し透明な樹脂製の基体上に、記録層として設け、特に基体裏面側から書き込みおよび読み出しを行うようなときには、塗布設けの際の塗布経路により樹脂基体表面がおかされ、記録層の反射率が低下し、読み出しのS/N比が十分高くとれないという欠点がある。

また、長期保存に際し、色素その他の添加物が基板樹脂中へ溶解拡散してしまい、反射率が低下してしまうようなおそれがある。

さらには、書き込みにより、基体が熱によってへこんでしまなど損傷をうけ、これによってもS/N比が低下する。また、消去後のノイズが増加する。

これに対し、本発明者は、下地層として、Ti, Zr, Al等のキレート化合物の加水分解産物を用いる旨を提案している(特開昭57-232188号、同57-232189号、等)。

これにより、上記不都合は改善されるものである。

しかし、下地層塗布法の調製条件など、塗布

11

のである。

このために光照射のエネルギーが、ある時間保持され、光照射のエネルギーの利用効率が高くなり感度が向上した光記録媒体を得ることができる。

さらに本発明では基体の耐溶剤性、耐熱性を向上し、またそれ自体の屈折率を低下させて、さらに感度およびS/N比を向上せんとするものである。

このような目的は下記の本発明によって達成される。

すなわち本発明は、樹脂製の基体上に下地層を有し、この下地層上に、色素または色素組成物からなる記録層を有し、この記録層の上に表面層を有する光記録媒体において、下地層および表面層が酸化珪素からなることを特徴とする光記録媒体である。

条件が厳しく、また塗布液は保存安定性に欠け、一定の下地層を得ることは容易でない。

また、屈折率をもつため、反射率が低下する等の欠点がある。

また、表面に保護膜として無機化合物を設けた例は公知であるが、いずれも膜厚は0.2  $\mu$ 以上の厚さが必要とされている。この場合一般に感度は低下することが知られている。

色素組成物からなる光記録膜は光照射と同時にピットが形成されてしまい、その後の照射光は最もエネルギーの集中している中央部で吸収されなくなる。従って、エネルギーの利用効率が低く感度がある値以上に向上しない原因となっている。

## II 発明の目的

本発明では以上のような欠点を改善し表面および下地に高融点の固い膜を設けることにより、一定時間の照射光に対してピットを形成しないようにし、十分な感度にまで上昇するのを待って一気にピット形成が起こるようにするも

12

## III 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体の記録層中には色素が含まれる。

用いる色素には特に制限はなく、シアニン系、フタロシアニン系、ナフタロシアニン系、テトラデヒドロコリンないしテトラデヒドロコロール系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系、ピリリウムないしチアピリリウム塩系等の色素はいずれも使用可能である。

このような中で、本発明による効果が大きいのは、第1にシアニン色素である。

シアニン色素の中では下記式(I)で示されるものが好ましい。

式(I)



上記式(I)において、 $\Phi$ および $\Phi$ は、芳香族環、例えばベンゼン環、ナフタレン環、フェ



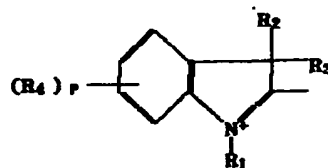
ナントレン環等が融合してもよいインドール環：チアゾール環、オキサゾール環、セリナゾール環、イミダゾール環、ピリジン環等をあ  
らわす。

これらφおよびψは、同一でも異なっている  
もよいが、通常は同一のものであり、これらの  
環には、種々の置換基が結合しているもよい。  
なお、φは、環中の窒素原子が+電荷をもち、  
ψは、環中の窒素原子が中性のものである。

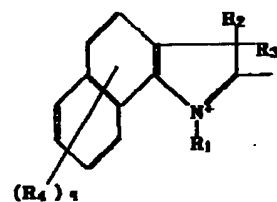
これらのφおよびψの骨格環としては、下記  
式〔φⅠ〕～〔φⅪ〕で示されるものであるこ  
とが好ましい。

なお、下記においては、構造はφの形で示さ  
れる。

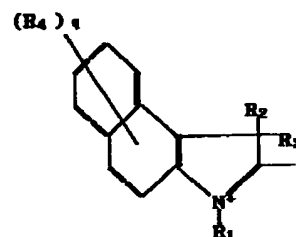
〔φⅠ〕



〔φⅡ〕

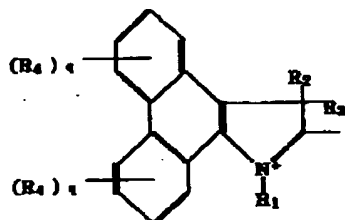


〔φⅢ〕

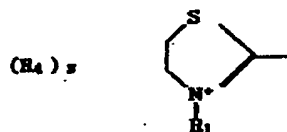


15

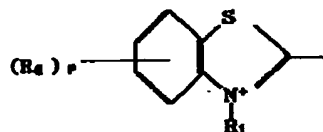
〔φⅣ〕



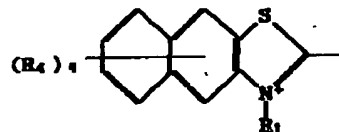
〔φⅤ〕



〔φⅥ〕

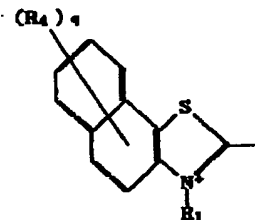


〔φⅦ〕

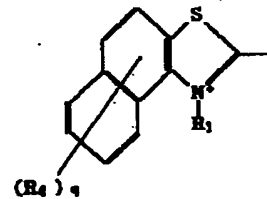


17

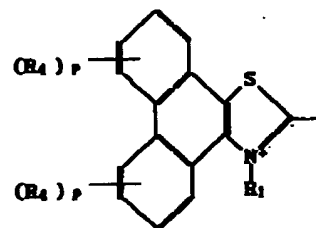
〔φⅧ〕



〔φⅨ〕

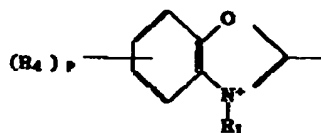


〔φⅩ〕

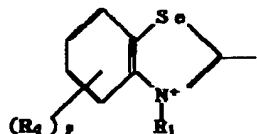


18

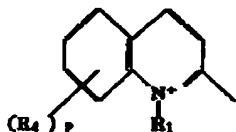
〔Ⅲ〕



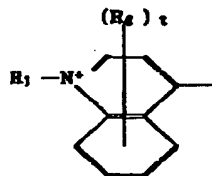
〔Ⅳ〕



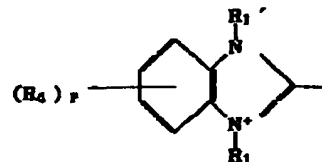
〔Ⅴ〕



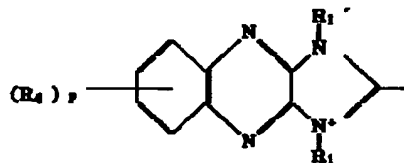
〔Ⅵ〕



〔Ⅶ〕



〔Ⅷ〕



19

このような各種環において、環中の窒素原子（イミダゾール環では2個の窒素原子）に結合する基  $R_1$ （ $R_1$ 、 $R_1'$ ）は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基である。

このような環中の、窒素原子に結合する基  $R_1$ 、 $R_1'$  の炭素原子数には、特に制限はない。また、この基がさらに置換基を有する場合、置換基としては、スルホン酸基、アルキルカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アルキルスルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、アルキルアミノ基、アルキルカルバモイル基、アルキルスルファモイル基、水酸基、カルボキシ基、ハロゲン原子等いずれであってもよい。

なお、後述の  $m$  が 0 である場合、Ⅲ中の窒素原子に結合する基  $R_1$  は、置換アルキルまたはアリール基であり、かつ一電荷をもつ。

さらに、ⅢおよびⅣの環が、縮合ないし非縮合のインドール環（式〔Ⅰ〕～〔Ⅳ〕）である場合、その 3 位には、2 つの置換基  $R_2$ 、

20

$R_3$  が結合することが好ましい。この場合、3 位に結合する 2 つの置換基  $R_2$ 、 $R_3$  としては、アルキル基またはアリール基であることが好ましい。そして、これらのうちでは、炭素原子数 1 または 2、特に 1 の非置換アルキル基であることが好ましい。

一方、ⅢおよびⅣで表わされる環中の所定の位置には、さらに他の置換基  $R_4$  が結合してもよい。このような置換基としては、アルキル基、アリール基、複素環残基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基、アルキルオキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基、アルキルアミド基、アリールアミド基、アルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボン酸基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホンアミド

21

—492—

22

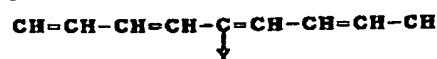
基、アリールスルホンアミド基、アルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基、シアノ基、ニトロ基等、種々の置換基であつてよい。

そして、これらの置換基の数 (p, q, r, s, t) は、通常、0 または 1 ~ 4 程度とされる。なお、p, q, r, s, t が 2 以上であるとき、複数の R<sub>9</sub> は互いに異なるものであつてよい。

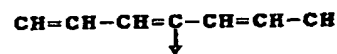
なお、これらのうちでは、式 (L I) ~ (L IV) の縮合ないし非縮合のインドール環を有するものが好ましい。これらは溶剤に対する溶解度、熱酸性、安定性にすぐれ、きわめて高い反射率を示し、読み出しの S/N 比がきわめて高くなるのである。

他方、L は、メチン鎖、すなわちモノ、ジ、トリまたはテトラカルボシアニン色素を形成するための連結基を要すが、特に式 (L I) ~ (L III) のいずれかであることが好ましい。

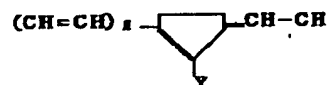
式 (L I)



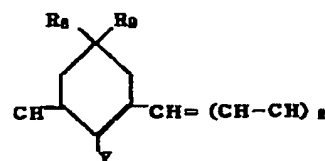
式 (L II)



式 (L III)

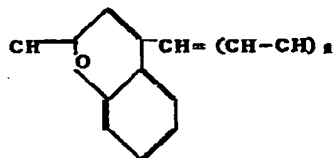


式 (L IV)

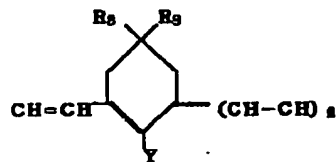


23

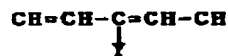
式 (L V)



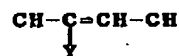
式 (L VI)



式 (L VII)



式 (L VIII)



24

ここに、Y は、水素原子または 1 個の基を要す。この場合、1 個の基としては、メチル基等の低級アルキル基、メトキシ基等の低級アルコキシ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、メチルフェニルアミノ基、モルホリノ基、イミダゾリジン基、エトキシカルボニルピペラジン基などの置換アミノ基、アセトキシ基等のアルキルカルボニルオキシ基、メチルチオ基等のアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、Br, Cl 等のハロゲン原子などであることが好ましい。

なお、これら式 (L I) ~ (L VIII) の中では、トリカルボシアニン連結基、特に式 (L II)、(L III) が好ましい。

さらに、X<sup>-</sup> は陰イオンであり、その好ましい例としては、



等を挙げることができる。

なお、m は 0 または 1 であるが、m が 0 であ

25

26


るときには、通常、 $\phi$ のR<sub>1</sub>が-電荷をもち、分子内塩となる。

次に、本発明のシアニン色素の具体例を挙げるが、本発明はこれらだけに限定されるものではない。

化合物	Q, Y	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D1	(ΦI)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	I
D2	(ΦI)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	ClO <sub>4</sub>
D3	(ΦI)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(LM)	H	I	Br
D4	(ΦI)	( {CH <sub>2</sub> } <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> - Na <sup>+</sup> )	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	—
D5	(ΦII)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	ClO <sub>4</sub>
D6	(ΦIII)	( {CH <sub>2</sub> } <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> - Na <sup>+</sup> )	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	—
D7	(ΦIII)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	ClO <sub>4</sub>
D8	(ΦIII)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	Br
D9	(ΦIII)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LM)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	ClO <sub>4</sub>
D10	(ΦIII)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	ClO <sub>4</sub>
D11	(ΦIII)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LM)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	ClO <sub>4</sub>
D12	(ΦI)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	I
D13	(ΦI)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	ClO <sub>4</sub>
D14	(ΦI)	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LM)	-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	ClO <sub>4</sub>
D15	(ΦI)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(LH)	H	—	I

全素No	Φ, Ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D16	(Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		ClO <sub>4</sub>
D17	(Φ III)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		-
D18	(Φ III)	(C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COO <sup>-</sup> C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOH)	CH <sub>3</sub>	-	(L III)	-N<img alt="piperidine ring" data-bbox="298 440 330 470"/>COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	-
D19	(Φ III)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		BF <sub>4</sub>
D20	(Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L III)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	ClO <sub>4</sub>
D21	(Φ III)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		ClO <sub>4</sub>
D22	(Φ III)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		ClO <sub>4</sub>
D23	(Φ I)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		I
D24	(Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L III)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	I
D25	(Φ I)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	(L II)	H		I
D26	(Φ I)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	(L II)	H		I
D27	(Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L II)	H		ClO <sub>4</sub>
D28	(Φ II)	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L III)	-N<img alt="piperidine ring" data-bbox="648 440 680 470"/>COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	I
D29	(Φ II)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	CH <sub>3</sub>	-	(L IV)	-N<img alt="piperidine ring" data-bbox="688 440 720 470"/>COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	ClO <sub>4</sub>

全表No	Φ, Ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Δ	X
D30	(ΦΠ)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> COOCH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(LΠ)	H		ClO <sub>4</sub>
D31	(ΦΠ)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		ClO <sub>4</sub>
D32	(ΦΠ)	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> CH <sub>2</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		I
D33	(ΦΠ)	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	I
D34	(ΦΠ)	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H	I	I
D35	(ΦΠ)	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	(LΠ)	H		I
D36	(ΦΠ)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		I
D37	(ΦΠ)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		ClO <sub>4</sub>
D38	(ΦΠ)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		ClO <sub>4</sub>
D39	(ΦΠ)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCOCCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	—	(LΠ)	H		I
D40	(ΦΠ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	4-CH <sub>3</sub>	(LΠ)	H		I
D41	(ΦΠ)	CH <sub>3</sub>	—	4-CH <sub>3</sub>	(LΠ)	H		I
D42	(ΦΠ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	—	(LΠ)	H		Br
D43	(ΦΠ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-Cl	(LΠ)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	I	Br
D44	(ΦΠ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-OCCH <sub>3</sub>	(LΠ)	H		CH <sub>3</sub> O <sub>3</sub> N <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D45	(ΦΠ)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	—	5-OCCH <sub>3</sub>	(LΠ)	H		Br

色澤	Φ, Ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> '	R <sub>4</sub>	L	Y	g	X
D46	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LW)	-	1	Br
D47	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		Br
D48	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LI)	H		Br
D49	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	CH <sub>3</sub>		Br
D50	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LV)	H	1	Br
D51	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LV)	H	1	Br
D52	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LW)	-	1	Br
D53	(ΦW)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-	-	(LW)	-N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D54	(ΦW)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-	B-Cl	(LH)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D55	(ΦW)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		Br
D56	(ΦK)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		Br
D57	(ΦK)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	-N  COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	CaO <sub>4</sub>
D58	(ΦK)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	OCH <sub>3</sub>	1	I
D59	(ΦX)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		I
D60	(ΦX)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	-	-	(LH)	H		Br



登録No	Q. Y	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> , R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D61 (ΦM)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		I
D62 (ΦM)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OCOCH <sub>3</sub>	-	-	(LH)-N<img alt="cyclohexane ring" data-bbox="275 445 305 475"/>COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>			ClO <sub>4</sub>
D63 (ΦM)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		I
D64 (ΦM)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	-	-	(LH)-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1	ClO <sub>4</sub>
D65 (ΦM)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1	I
D66 (ΦM)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		Br
D67 (ΦM)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-	-	(LH)	H		Br
D68 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	4-CH <sub>3</sub>	(LH)	H		I
D69 (ΦM)	C <sub>16</sub> H <sub>37</sub>	-	-	(LH)-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1	Br
D70 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	-	(LH)	H		ClO <sub>4</sub>
D71 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	5-Cl	(LH)-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1	ClO <sub>4</sub>
D72 (ΦM)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	5-Cl	(LH)	H		I
D73 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	(5-0CH <sub>3</sub> )(6-0CH <sub>3</sub> )	(LH)	H		I
D74 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	5-0CH <sub>3</sub>	(LH)	-	1	I
D75 (ΦM)	C <sub>6</sub> H <sub>17</sub>	-	5-Cl	(LH)-N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>		1	Br

82

登録No	Φ, Ψ	R <sub>1</sub> , R <sub>1</sub> '	R <sub>2</sub> , R <sub>2</sub> '	R <sub>4</sub>	L	Y	2	X
D76	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	5-CA	(LIII)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	Br
D77	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LI)	-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>		I
D78	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LII)	H		I
D78	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	5-CA	(LI)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D80	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	5-CA	(LI)	H		ClC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D81	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LV)	H	1	I
D82	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	H	1	Br
D83	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LVI)	—		I
D84	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LIII)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	1	Br
D85	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(LI)	H		OH <sub>2</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>
D86	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(LI)	H		Br
D87	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(LI)	H		Br
D88	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LIII)	-N $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ COC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	ClO <sub>4</sub>
D89	(ΦW)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	—	—	(LIII)	OCH <sub>3</sub>	1	I
D90	(ΦW)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	—	—	(LI)	H		CH <sub>3</sub> C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub>

化合物	式	R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> , R <sub>4</sub>	L	Y	Z	X
D91	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
D92	(ΦIII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	(LIII)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	1	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>
D93	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D94	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		I
D95	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LIII)	-N(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	ClO <sub>4</sub>
D96	(ΦIII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	(LII)	H		I
D97	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LIII)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	1	Br
D98	(ΦIII)	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	-	(LIII)	-N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	1	Br
D99	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D100	(ΦIV)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D101	(ΦV)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D102	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D103	(ΦIII)	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-	(LII)	H		Br
D104	(ΦI)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCOCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(LII)	H		ClO <sub>4</sub>
D105	(ΦI)	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub>	(LII)	H		Br
D106	(ΦIII)	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	(LVI)	Br	1	ClO <sub>4</sub>

試料No	$\phi$ , $\psi$	$R_1, R_1'$	$R_2, R_2'$	$R_4$	$L$	$Y$	$\delta$	$X$
D107	( $\phi$ I)	$CH_3$	$CH_3$	—	(LW)	H	—	$C_{20}O_4$
D108	( $\phi$ III)	$CH_3$	$CH_3$	—	(LW)	H	—	$C_{20}O_4$
D109	( $\phi$ VI)	$C_2H_5$	—	$\delta-C_2$	(LW)	$N(C_2H_5)_2$	1	$C_{20}O_4$
D110	( $\phi$ VI)	$C_4H_7$	—	$\delta-C_2$	(LH)	H	—	$C_{20}O_4$
D111	( $\phi$ VII)	$C_2H_5$	—	—	(LW)	H	—	$C_{20}O_4$
D112	( $\phi$ VI)	$CH_3$	$CH_3$	—	(LW)	$N(C_2H_5)_2$	0	$C_{20}O_4$
D113	( $\phi$ VI)	$CH_3$	$CH_3$	—	(LH)	H	—	$C_{20}O_4$

35

さらに、本発明による効果が大きいのは、第2にフタロシアニン色素である。

用いるフタロシアニンには、特に制限はなく、中心原子としては、Cu、Fe、Co、Ni、In、Ga、Al、InCl<sub>2</sub>、InBr、InI、GaCl<sub>2</sub>、GaBr、GaI、AlCl<sub>2</sub>、AlBr、Ti、TiO、Si、Ge、H、H<sub>2</sub>、Pb、V、Mn、Sn等が可能である。

また、フタロシアニンのベンゼン環には、直接または適当な連結基を介して、-OH、ハロゲン、-COOH、NH<sub>2</sub>、-C≡C-、-COOR'、-OCOR'（ただし、R'は各種アルキルないしアリール等）、-SO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-CONH<sub>2</sub>、-CN、-NO<sub>2</sub>、-SCN、-SH、-CH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>等の種々の置換基が結合したものであってよい。

このような色素は、大友化学（朝倉書店）合資複素顔料化合物I 432ページ等に記載され

36

また、熱可塑性樹脂は、記録光を吸収した色素の昇温により軟化するものであり、熱可塑性樹脂としては、公知の種々のものを用いることができる。

これらのうち、特に好適に用いることができる熱可塑性樹脂には、以下のようなものがある。

#### i) ポリオレフィン

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ4-メチルペンテン-1など。

#### ii) ポリオレフィン共重合体

例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレンプロピレンターポリマー（EPT）など。

この場合、モノマーの重合比は任意のものとする事ができる。

38

た方法に準じて容易に合成することができる。

すなわち、まず対応するφ'-CH<sub>3</sub>（φ'は前記φに対応する環を表わす。）を、過剰のR<sub>1</sub>I（R<sub>1</sub>はアルキル基またはアリール基）とともに加熱して、R<sub>1</sub>をφ'中の窒素原子に導入してφ'-CH<sub>3</sub>I<sup>-</sup>を得る。次いで、これを、不飽和ジアルデヒド、不飽和ヒドロキシアルデヒド、ペンタジエンジアルまたはイソホロンなどと、ピペリジン、トリアルキルアミンなどアルカリ触媒または無水酢酸等を用いて脱水縮合すればよい。

このような色素は、単独で記録層を形成することもできる。

あるいは樹脂とともに記録層を形成する。

用いる樹脂としては、自己酸化性のもの、あるいは熱可塑性樹脂が好適である。

記録層に含有される自己酸化性の樹脂は、昇温したとき、酸化的な分解を生じるものであるが、これらのうち、特にニトロセルロースが好適である。

37

#### iii) 塩化ビニル共重合体

例えば、酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニル-塩化ビニリデン共重合体、塩化ビニル-無水マレイン酸共重合体、アクリル酸エステルないしメタアクリル酸エステルと塩化ビニルとの共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、塩化ビニルエーテル共重合体、エチレンないしプロピレン-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体に塩化ビニルをグラフト重合したものなど。

この場合、共重合比は任意のものとする事ができる。

#### iv) 塩化ビニリデン共重合体

塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-塩化ビニル-アクリロニトリル共重合体、塩化ビニリデン-ペンタジエン-ハロゲン化ビニル共重合体など。

この場合、共重合比は、任意のものとする事ができる。

39

## v) ポリスチレン

## vi) スチレン共重合体

例えば、スチレン-アクリロニトリル共重合体(A S 樹脂)、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体(A B S 樹脂)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(S M A 樹脂)、スチレン-アクリル酸エステル-アクリルアミド共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体(S B R)、スチレン-塩化ビニリデン共重合体、スチレン-メチルメタアクリレート共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## vii) スチレン重合体

例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、2,5-ジクロルスチレン、 $\alpha$ 、 $\beta$ -ビニルナフタレン、 $\alpha$ -ビニルピリジン、アセナフテン、ビニルアントラセンなど、あるいはこれらの共重合体、例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸エステルと

40

子またはメチル基であることが好ましい。

また、 $R_{20}$ は、置換、非置換いずれのアルキル基であってもよいが、アルキル基の炭素原子数は1~8であることが好ましく、また、 $R_{20}$ が置換アルキル基であるときには、アルキル基を置換する置換基は、水酸基、ハロゲン原子またはアミノ基(特に、ジアルキルアミノ基)であることが好ましい。

このような上記式で示される原子団は、他のくりかえし原子団とともに、共重合体を形成して各種アクリル樹脂を構成してもよいが、通常は、上記式で示される原子団の1種または2種以上をくりかえし単位とする単独重合体または共重合体を形成してアクリル樹脂を構成することになる。

## xi) ポリアクリロニトリル

## xii) アクリロニトリル共重合体

例えば、アクリロニトリル-酢酸ビニル共重合体、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合

の共重合体。

## viii) クマロン-インデン樹脂

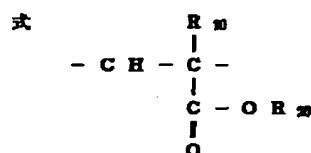
クマロン-インデン-スチレンの共重合体。

## ix) テルペン樹脂ないしピコライト

例えば、 $\alpha$ -ピネンから得られるリモネンの重合体であるテルペン樹脂や、 $\beta$ -ピネンから得られるピコライト。

## x) アクリル樹脂

特に下記式で示される原子団を含むものが好ましい。



上記式において、 $R_{20}$ は、水素原子またはアルキル基を表わし、 $R_{21}$ は、置換または非置換のアルキル基を表わす。この場合、上記式において、 $R_{20}$ は、水素原子または炭素原子数1~4の低級アルキル基、特に水素原

41

子、アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合体、アクリロニトリル-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-メタクリル酸メチル共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-アクリル酸ブチル共重合体など。

この場合、共重合比は任意のものとすることができる。

## xiii) ダイアセトンアクリルアミドポリマー

アクリロニトリルにアセトンを作用させたダイアセトンアクリルアミドポリマー。

## xiv) ポリ酢酸ビニル

## xv) 酢酸ビニル共重合体

例えば、アクリル酸エステル、ビニルエーテル、エチレン、塩化ビニル等との共重合体など。

共重合比は任意のものであってよい。

## xvi) ポリビニルエーテル

例えば、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルエチルエーテル、ポリビニルブチル

42

43

エーテルなど。

#### xvii) ポリアミド

この場合、ポリアミドとしては、ナイロン6、ナイロン6-8、ナイロン6-10、ナイロン8-12、ナイロン9、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン13等の通常のホモナイロンの他、ナイロン8/8-8/8-10、ナイロン8/8-8/12、ナイロン8/8-8/11等の重合体や、場合によっては変性ナイロンであってもよい。

#### xviii) ポリエステル

例えば、シュウ酸、コハク酸、マレイン酸、アジピン酸、セバステン酸等の脂肪族二塩基酸、あるいはイソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族二塩基酸などの各種二塩基酸と、エチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコール類との縮合物や、共縮合物が好適である。

そして、これらのうちでは、特に脂肪族二

44

酸、とりわけ、アルキレングリコールとアルキレンジイソシアナートとの縮合によって得られるポリウレタン樹脂が好適である。

#### xxi) ポリエーテル

スチレンホルマリン樹脂、環状アセタールの開環重合物、ポリエチレンオキシドおよびグリコール、ポリプロピレンオキシドおよびグリコール、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリフェニレンオキシドなど。

#### xxii) セルロース誘導体

例えば、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、アセチルブチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロースなど、セルロースの各種エステル、エーテルないしこれらの重合体。

#### xxiii) ポリカーボネート

例えば、ポリジオキシジフェニルメタン

塩基酸とグリコール類との縮合物や、グリコール類と脂肪族二塩基酸との共縮合物は、特に好適である。

さらに、例えば、無水フタル酸とグリセリンとの縮合物であるグリブタル樹脂を、脂肪酸、天然樹脂等でエステル化変性した変性グリブタル樹脂等も好適に使用される。

#### xxiv) ポリビニルアセタール系樹脂

ポリビニルアルコールを、アセタール化して得られるポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール系樹脂はいずれも好適に使用される。

この場合、ポリビニルアセタール系樹脂のアセタール化度は任意のものとすることができる。

#### xxv) ポリウレタン樹脂

ウレタン結合をもつ熱可塑性ポリウレタン樹脂。

特に、グリコール類とジイソシアナート類との縮合によって得られるポリウレタン樹

45

カーボネート、ジオキシジフェニルプロパンカーボネート等の各種ポリカーボネート。

#### xxvi) アイオノマー

メタクリル酸、アクリル酸などのNa、Li、Zn、Mg塩など。

#### xxvii) ケトン樹脂

例えば、シクロヘキサノンやアセトフェノン等の環状ケトンとホルムアルデヒドとの縮合物。

#### xxviii) キシレン樹脂

例えば、m-キシレンまたはメシチレンとホルマリンとの縮合物、あるいはその変性体。

#### xxix) 石油樹脂

C<sub>5</sub>系、C<sub>9</sub>系、C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>共重合系、ジシクロペンタジエン系、あるいは、これらの共重合体ないし変性体など。

xxviii) 上記 i) ~ xxvii) の2種以上のブレンド体、またはその他の熱可塑性樹脂とのブレンド体。

なお、自己酸化性または熱可塑性の樹脂の分子量等は種々のものであってよい。

このような自己酸化性化合物または熱可塑性樹脂樹脂と、前記の色素とは、通常、重量比で1対0.1～100の広範な量比にて混練される。

このような記録層中には、クエンチャーが含まれることが好ましい。

これにより、読み出し光のくりかえし照射によるS/N比の再生劣化が減少する。

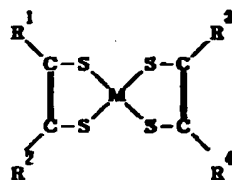
また、明室保存による耐光性が向上する。

クエンチャーとしては、種々のものを用いることができるが、特に、色素が励起して一重項酸素が生じたとき、一重項酸素から電子移動ないしエネルギー移動をうけて励起状態となり、自ら基底状態にもどるとともに、一重項酸素を三重項状態に変換する一重項酸素クエンチャーであることが好ましい。

一重項酸素クエンチャーとしても、種々のものを用いることができるが、特に、酸性劣化が減少すること、そして色素との相溶性が良好であることなどから、遷移金属キレート化合物であることが好ましい。この場合、中心金属としては、Ni、Co、Cu、Mn、Pd、Pt等が好ましく、特に下記の化合物が好適である。

48

- 1) アセチルアセトナートキレート系
- Q1-1 Ni(II) アセチルアセトナート
- Q1-2 Cu(II) アセチルアセトナート
- Q1-3 Mn(III) アセチルアセトナート
- Q1-4 Co(II) アセチルアセトナート
- 2) 下記式で示されるビスジチオ-α-ジケトン系



ここに、 $R^1 \sim R^4$  は、置換ないし非置換のアルキル基またはアリール基を表わし、Mは、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を表わす。

この場合、Mは-電荷をもち、4価アンモニウムイオン等のカチオン(Cat)と塩を形成してもよい。

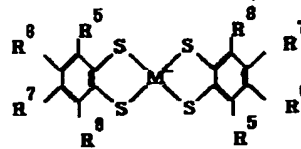
なお、以下の記載において、phはフェニル

49

基、 $\phi$ は1,4-フェニレン基、 $\phi'$ は1,2-フェニレン基、benzは環上にてとなりあう基が互いに結合して融合ベンゼン環を形成することを表わすものである。



3) 下記式で示されるビスフェニルジチオール  
 基



ここに、 $R^5$  ないし  $R^8$  は、水素またはメチル基、エチル基などのアルキル基、 $Cl$  などのハロゲン原子、あるいはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などのアミノ基を表わし、

$M$  は、 $Ni$ 、 $Co$ 、 $Cu$ 、 $Pd$ 、 $Pt$  等の遷移金属原子を表わす。

また、上記構造の  $M$  は一電荷をもって、4級アンモニウムイオン等のカチオン (Cat) と塩を形成してもよく、さらには  $M$  の上下には、さらに他の配位子が結合してもよい。

このようなものとしては、下記のものがある。

52

	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$M$	Cat
	$Ph$	$Ph$	$Ph$	$Ph$	$Ni$	—
	$CH_3CO$	$CH_3CO$	$CH_3CO$	$CH_3CO$	$Ni$	—
	$\phi N(C_2H_5)_2$	$Ph$	$\phi N(C_2H_5)_2$	$Ph$	$Ni$	—
	$\phi N(CH_3)_2$	$Ph$	$\phi N(CH_3)_2$	$Ph$	$Ni$	—
	$Ph$	$Ph$	$Ph$	$Ph$	$Ni$	$N^+(C_2H_5)_4$

Q2-1  
Q2-2  
Q2-3  
Q2-4  
Q2-5

	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$R^8$	$M$	Cat
Q3-1	H	H	H	H	$Ni$	$N^+(C_2H_5)_4$
Q3-2	H	$CH_3$	H	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-3	H	$Cl$	$Cl$	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-4	$CH_3$	H	H	$CH_3$	$Ni$	$N^+(CH_3)_3C_{18}H_{33}$
Q3-5	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-6	H	$Cl$	H	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-7	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-8	H	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-9	H	H	H	H	$Co$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-10	H	$CH_3$	$CH_3$	H	$Co$	$N^+(n-C_4H_9)_4$

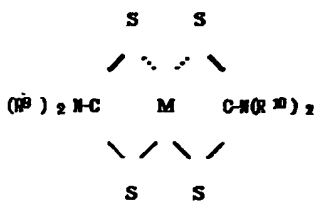
54

	$R^5$	$R^6$	$R^7$	$R^8$	$M$	Cat
Q3-11	H	$CH_3$	$CH_3$	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-12	H	$CH_3$	$CH_3$	H	$Ni$	$N^+(CH_3)_3C_{18}H_{33}$
Q3-13	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Ni$	$N^+(CH_3)_3C_{18}H_{33}$
Q3-14	H	$Cl$	$Cl$	$Cl$	$Ni$	$N^+(CH_3)_3C_{18}H_{33}$
Q3-15	H	$N(CH_3)_2$	H	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-16	H	$N(CH_3)_2$	$N(CH_3)_2$	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-17	H	$N(CH_3)_2$	$CH_3$	H	$Ni$	$N^+(C_2H_5)_3(C_2H_5)_3$
Q3-18	H	$N(CH_3)_2$	H	H	$Ni$	—
Q3-19	H	$N(CH_3)_2$	$Cl$	H	$Ni$	$N^+(n-C_4H_9)_4$
Q3-20	H	$N(CH_3)_2$	H	H	$Ni$	$N^+(C_2H_5)_3(C_2H_5)_3$

55

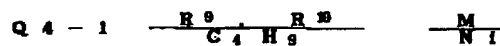
この他、特開昭50-45027号や特開昭58-183080号に記載したものなど。

4) 下記式で示されるジチオカルバミン酸キレート系

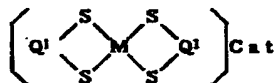


ここに、 $\text{R}^9$  および  $\text{R}^{10}$  はアルキル基を表わす。

また、 $\text{M}$  は  $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Pt}$  等の遷移金属を表わす。



5) 下記式で示されるもの



ここに、 $\text{M}$  は、遷移金属原子を表わし、 $\text{Q}^1$  は、

58

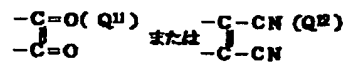
$\text{COOR}^{14}$ 、 $\text{CONR}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$  または  $\text{SO}_2\text{R}^{17}$  を表わし、

$\text{R}^{13}$  ないし  $\text{R}^{17}$  は、それぞれ水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わし、

$\text{Q}^2$  は、5員または6員環を形成するのに必要な原子群を表わし、

$\text{Cat}$  は、カチオンを表わし、

$n$  は1または2である。

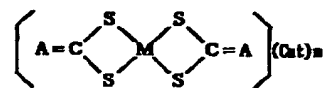


を表わし、 $\text{Cat}$  は、カチオンを表わす。

	M	Q	Cat
Q5-1	Ni	Q <sup>2</sup>	$2\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_9$
Q5-2	Ni	Q <sup>2</sup>	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-3	Co	Q <sup>2</sup>	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-4	Cu	Q <sup>2</sup>	$2\text{C}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$
Q5-5	Pd	Q <sup>2</sup>	$2\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$

この他、特開昭58-125854号に記載したもの。

6) 下記式で示されるもの



ここに、

$\text{M}$  は遷移金属原子を表わし、

$\text{A}$  は  $\text{S}$ 、 $\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{R}^{11} \\ \text{R}^{12} \end{smallmatrix}$  または  $\text{C} < \text{Q}^2$  を表わし、

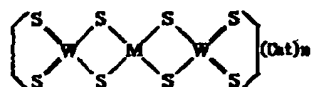
$\text{R}^{11}$  および  $\text{R}^{12}$  は、それぞれ  $\text{CN}$ 、 $\text{COR}^{13}$

59

	Cat	A	M
Q6-1	$2(n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$	S	Ni
Q6-2	$2(n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{N})$	S	Ni
Q6-3	$2\text{N}^a$	$\text{C} < \begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{CN} \end{smallmatrix}$	Ni
Q6-4	$2((n-\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N})$	$\text{C}(\text{CN})_2$	Ni
Q6-5	$2((n-\text{C}_{10}\text{H}_{21}(\text{CH}_3)_3\text{N}))$	$\text{C}(\text{CN})_2$	Ni
Q6-6	$2(n-\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_9\text{N})$	$\text{C} < \text{CONH}_2$	Ni

この他、特願昭58-127074号に記載したもの。

7) 下記式で示される化合物



ここに、Mは遷移金属原子を表わし、  
Catは、カチオンを表わし、  
nは1または2である。

	M	Cat
Q7-1	Ni	2((n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> N)
Q7-2	Ni	2(n-C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N)

この他、特願昭58-127075号に記載したもの。

8) ビスフェニルチオール系

Q8-1 Ni-ビス(オクチルフェニル)  
サルファイド

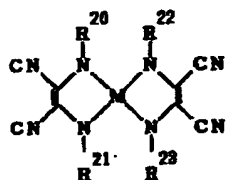
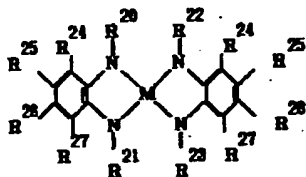
9) 下記式で示されるチオカテコールキレー

60

	M	R <sup>18</sup>	q	Cat
Q10-1	Ni	H	0	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>
Q10-2	Ni	CH <sub>3</sub>	1	N(n-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>4</sub>

特願昭58-143531号に記載したもの。

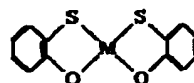
11) 下記の両式で示される化合物



ここに、上記式において、

R<sup>20</sup>, R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>およびR<sup>23</sup>は、それぞれの  
水素原子または1個の基を表わし、

ト系

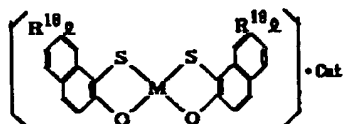


ここに、Mは、Ni, Co, Cu, Pd, Pt等の遷移金属原子を表わす。

また、Mは-1電荷をもち、カチオン(Cat)と塩を形成してもよく、ベンゼン環は置換基を有していてもよい。

	M	Cat
Q9-1	Ni	N+(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>

10) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>18</sup>は、1個の基を表わし、  
qは、0~8であり、  
Mは、遷移金属原子を表わし、  
Catは、カチオンを表わす。

61

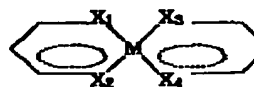
R<sup>24</sup>, R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>およびR<sup>27</sup>は、水素原子または1個の基を表わすが、

R<sup>24</sup>とR<sup>25</sup>, R<sup>25</sup>とR<sup>26</sup>, R<sup>26</sup>とR<sup>27</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、Mは、遷移金属原子を表わす。

この他、特願昭58-145294号に記載したもの。

12) 下記式で示される化合物



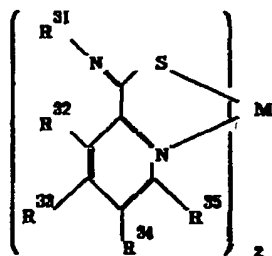
ここに、Mは、Pt、NiまたはPdを表わし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、X<sub>3</sub>、X<sub>4</sub>は、それぞれOまたはSを表わす。

	M	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>
Q12-1	Ni	O	O	O	O
Q12-2	Ni	S	S	S	S

この他、特願昭58-145295号に記載したもの。

65

13) 下記式で示される化合物



ここに、R<sup>31</sup>は、置換もしくは非置換のアルキル基またはアリール基であり、

R<sup>32</sup>、R<sup>33</sup>、R<sup>34</sup>およびR<sup>35</sup>は、水素原子または1個の基を表わすが、R<sup>32</sup>とR<sup>33</sup>、R<sup>33</sup>とR<sup>34</sup>、R<sup>34</sup>とR<sup>35</sup>は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

また、Mは、遷移金属原子を表わす。

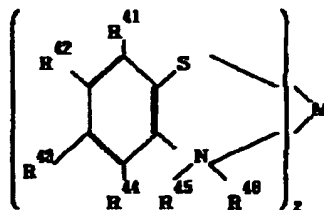
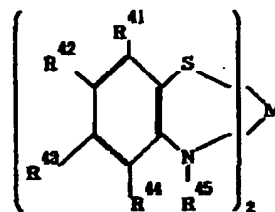
	R <sup>31</sup>	R <sup>32</sup>	R <sup>33</sup>	R <sup>34</sup>	R <sup>35</sup>	M
Q13-1	nC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	H	H	Ni

Q13-2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	Ni
-------	-------------------------------	---	---	-------------------------------	---	----

Q13-3 nC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> H H benz Ni

この他、特願昭58-151928号に記載したもの。

14) 下記両式で示される化合物



R<sup>41</sup>、R<sup>42</sup>、R<sup>43</sup>およびR<sup>44</sup>は、それぞれ

67

水素原子または1個の基を表わすが、

$R^{41}$ と $R^{42}$ 、 $R^{42}$ と $R^{43}$ 、 $R^{43}$ と $R^{44}$ は、互いに結合して6員環を形成してもよい。

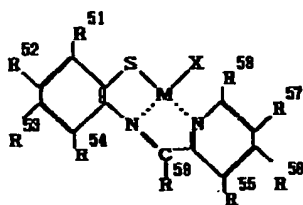
また、 $R^{45}$ および $R^{46}$ は、水素原子または1個の基を表わす。

さらに、 $M$ は、遷移金属原子を表わす。

	$R^{41}$	$R^{42}$	$R^{43}$	$R^{44}$	$R^{45}$	$R^{46}$	$M$
Q 14-1	H	H	H	H	H	—	Ni
Q 14-2	H	H	$C_4H_7OCO$	H	H	—	Ni

この他、特願昭58-151929号に記載したもの。

15) 下記式で示される化合物



68

	$R^{51}$	$R^{52}$	$R^{53}$	$R^{54}$	$R^{55}$	$R^{56}$	$R^{57}$	$R^{58}$	$M$
Q 15-1	H	$nC_8H_{16}$	H	H	H	H	H	H	Ni
Q 15-2	H	H	$nC_8H_{16}OCO$	H	H	H	H	H	Ni

ここに、 $R^{51}$ 、 $R^{52}$ 、 $R^{53}$ 、 $R^{54}$ 、 $R^{55}$ 、 $R^{56}$ 、 $R^{57}$ 、および $R^{58}$ は、それぞれ、水素原子または1個の基を表わすが、

$R^{51}$ と $R^{52}$ 、 $R^{52}$ と $R^{53}$ 、 $R^{53}$ と $R^{54}$ 、 $R^{55}$ と $R^{56}$ 、 $R^{56}$ と $R^{57}$ および $R^{57}$ と $R^{58}$ は互いに結合して6員環を形成してもよい。

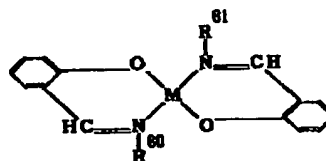
$X$ は、ハロゲンを表わす。

$M$ は、遷移金属原子を表わす。

69

この他、特願昭58-153392号に記載したもの。

16) 下記式で示されるサリチルアルデヒドオキシム系



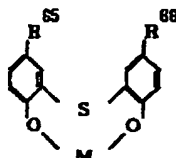
ここに、 $R^{60}$  および  $R^{61}$  は、アルキル基を表わし、 $M$  は、Ni、Co、Cu、Pd、Pt等の遷移金属原子を表わす。

	$R^{60}$	$R^{61}$	$M$
Q 16-1	$i-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	Ni
Q 16-2	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Ni
Q 16-3	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Co
Q 16-4	$(CH_2)_{11}CH_3$	$(CH_2)_{11}CH_3$	Co
Q 16-5	$C_6H_5$	$C_6H_5$	Ni
Q 16-6	$C_6H_5$	$C_6H_5$	Co

Q 16-7  $C_6H_5$   $C_6H_5$  CuQ 16-8  $NHC_6H_5$   $NHC_6H_5$  Ni

Q 16-9 OH OH Ni

17) 下記式で示されるチオビスフェノレートキレート系

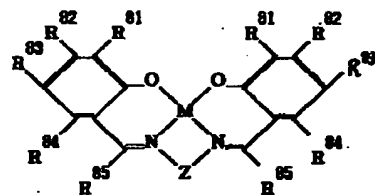
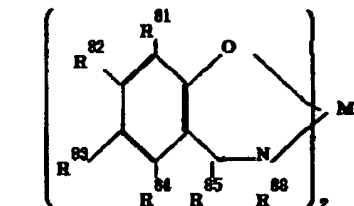


ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>85</sup>およびR<sup>86</sup>は、アルキル基を表わす。また、Mは一電荷をもち、カチオン(Cat)と塩とを形成していてもよい。

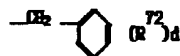
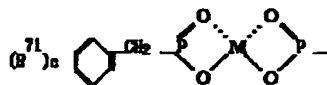
	R <sup>85</sup> , R <sup>86</sup>	M	Cat
Q 17-1	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Ni	N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
Q 17-2	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Co	N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> (C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )
Q 17-3	t-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	Ni	—

72

18) 下記各式で示される化合物



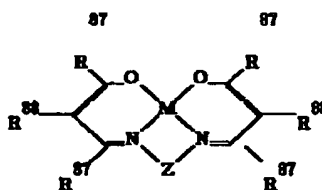
18) 下記式で示される重ホスホン酸キレート系



ここに、Mは前記と同じであり、R<sup>71</sup>およびR<sup>72</sup>は、アルキル基、水酸基等の置換基を表わす。

	R <sup>71</sup> , R <sup>72</sup>	M
Q 18-1	3-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 5-t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> , 9-OH	Ni

73



ここに、R<sup>81</sup>, R<sup>82</sup>, R<sup>83</sup>およびR<sup>84</sup>は、水素原子または1個の基を表わすが、

R<sup>81</sup>とR<sup>82</sup>, R<sup>82</sup>とR<sup>83</sup>, R<sup>83</sup>とR<sup>84</sup>は、互いに結合して、6員環を形成してもよい。

R<sup>85</sup>およびR<sup>86</sup>は、それぞれ、水素原子または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>88</sup>は、水素原子、水酸基または置換もしくは非置換のアルキル基もしくはアリール基を表わす。

R<sup>87</sup>は、置換または非置換のアルキル基またはアリール基を表わす。

Zは、5員または6員の環を形成するのに必

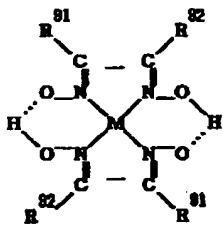
要な非金属原子群を表わす。

Mは、遷移金属原子を表わす。

76

この他、特願明58-153393号に記載したもの。

20) 下記式で示される化合物



ここに、 $R^{81}$ および $R^{82}$ は、それぞれ、酸素原子、置換または非置換のアルキル基、アリール基、アシル基、N-アルキルカルバモイル基、N-アリールカルバモイル基、N-アルキルスルファモイル基、N-アリールスルファモイル基、アルコキシカルボニル基またはアロキシカルボニル基を表わし、

Mは、遷移金属原子を表わす。

	$R^{81}$	$R^{82}$	M
Q 20-1	$n C_4 H_9$	$CH_3$	Ni
Q 20-2	$CH_3$	$CH_3$	Ni

78

	$R^{81}$	$R^{82}$	$R^{83}$	$R^{84}$	$R^{85}$	$R^{86}$	Z	M
Q 19-1	H	OH	H	H	$n C_5 H_{11}$	H	-	Ni
Q 19-2	H	OH	$t C_4 H_9$	H	$n C_8 H_{17}$	H	-	Ni
Q 19-2	$t C_4 H_9$	OH	H	OH	$CH_3$	OH	-	Ni

77

この他、特願明58-155359号に記載したもの。

この他、他のクエンチャーとしては、下記のようなものがある。

#### 2.1) ベンゾエート系

Q 21-1 既存化学物質3-3040 (チメビン-120 (チバガイギー社製))

#### 2.2) ヒンダードアミン系

Q 22-1 既存化学物質5-3732

(SANO L I S-770 (三共製薬社製))

これら各クエンチャーは、色素1モルあたり0.01~1.2モル、特に0.05~1.2モル程度含有される。

なお、クエンチャーの極大吸収波長は、用いる色素の極大吸収波長以上であることが好ましい。

これにより、再生および劣化はきわめて小さくなる。

この場合、両者の差は0か、35.0nm以下

79

であることが好ましい。

なお、装置を小型化するためには、書き込みおよび読み出しの光線として、好ましくは750、780、830nmの半導体レーザーあるいは633nmのHe-Neレーザー等オエ用いることが好ましいので、一重項酸素クエンチャーの吸収極大波長は680nm以上、特に680～1500、より一層好ましくは、800～1500nmにあることが好ましい。

さらに、読み出し光の波長における用いる色素(2種以上用いるときにはその実効値)および一重項酸素クエンチャーの吸収係数をそれぞれ $\epsilon_D$ および $\epsilon_Q$ としたとき、 $\epsilon_D / \epsilon_Q$ は3以上であることが好ましい。

なお、色素を2種以上併用して用いることには、色素の吸収極大波長と $\epsilon_D$ とは、濃度に応じた相加平均実効値である。

このような値となることにより、読み出し光の照射時のクエンチャーの励起がきわめて小さ

くなり、一重項酸素による再生劣化はきわめて小さくなる。

さらに、クエンチャーは、色素とイオン結合体を形成してもよい。

クエンチャー色素イオン結合体としては、特開昭59-14848号に記載したものを用いてもよい。

ただ、より好適に用いることのできるのは、特開昭59-18878号、同59-19715号に記載したシアニン色素カチオンとクエンチャーアニオンとの結合体である。

用いるシアニン色素カチオンとしては、上記したもののカチオン体いずれであってもよい。

また、クエンチャーアニオンは、上記3)、5)、6)、7)、9)、10)、17)のうちのいずれのアニオン体であってもよい。

以下にその具体例をあげる。

なお、下記において、 $D^+$ は対応するDのカチオン、また、 $Q^-$ は対応するクエンチャーの

80

アニオンである。

81

	<u><math>D^+</math></u>	<u><math>Q^-</math></u>
S D 1	$D^+$ 1	$Q^-$ 3-8
S D 2	$D^+$ 1	$Q^-$ 3-15
S D 3	$D^+$ 1	$Q^-$ 3-15
S D 4	$D^+$ 10	$Q^-$ 3-3
S D 5	$D^+$ 10	$Q^-$ 3-15
S D 6	$D^+$ 17	$Q^-$ 3-8
S D 7	$D^+$ 21	$Q^-$ 3-8
S D 8	$D^+$ 11	$Q^-$ 3-8
S D 9	$D^+$ 8	$Q^-$ 3-8
S D 10	$D^+$ 8	$Q^-$ 3-2
S D 11	$D^+$ 9	$Q^-$ 3-15
S D 12	$D^+$ 108	$Q^-$ 3-15
S D 13	$D^+$ 10	$Q^-$ 3-15
S D 14	$D^+$ 5	$Q^-$ 3-15
S D 15	$D^+$ 10	$Q^-$ 3-7
S D 16	$D^+$ 22	$Q^-$ 3-15
S D 17	$D^+$ 105	$Q^-$ 3-10
S D 18	$D^+$ 7	$Q^-$ 3-17
S D 19	$D^+$ 20	$Q^-$ 3-10



S D 20	D + 1	Q - 3 - 1
S D 21	D + 1	Q - 3 - 2
S D 22	D + 1	Q - 3 - 18
S D 23	D + 1	Q - 3 - 17
S D 24	D + 10	Q - 3 - 7
S D 25	D + 108	Q - 3 - 8
S D 26	D + 108	Q - 3 - 7
S D 27	D + 108	Q - 3 - 2
S D 28	D + 108	Q - 3 - 18
S D 29	D + 5	Q - 3 - 8
S D 30	D + 5	Q - 3 - 2
S D 31	D + 5	Q - 3 - 7
S D 32	D + 5	Q - 3 - 18
S D 34	D + 1	Q - 3 - 8
S D 35	D + 1	Q - 3 - 3
S D 36	D + 10	Q - 3 - 1
S D 37	D + 17	Q - 17 - 1
S D 38	D + 11	Q - 10 - 1
S D 39	D + 21	Q - 7 - 2
S D 40	D + 9	Q - 10 - 1

S D 41	D + 108	Q - 6 - 1
S D 42	D + 5	Q - 3 - 3
S D 43	D + 42	Q - 3 - 8
S D 44	D + 108	Q - 3 - 8
S D 45	D + 70	Q - 3 - 8
S D 46	D + 110	Q - 3 - 8
S D 47	D + 70	Q - 3 - 15
S D 48	D + 42	Q - 3 - 17
S D 49	D + 43	Q - 3 - 7
S D 50	D + 81	Q - 3 - 8
S D 51	D + 111	Q - 3 - 8
S D 52	D + 112	Q - 3 - 2
S D 53	D + 113	Q - 3 - 8
S D 54	D + 70	Q - 2 - 3

## 84

このような吸収特性をもつクエンチャーは、用いる光線および色素に応じ、適宜選択して使用される。

このような記録層を設けるには、一般に常法に従い塗設すればよい。

そして、記録層の厚さは、通常、0.03～2μm程度とされる。あるいは色素とクエンチャーのみで記録層を形成するとくには、蒸着、スパッタリング等によってもよい。

記録層の厚みは、0.04～0.12μm、特に0.05～0.08μmであることが好ましい。

0.04μm、特に0.03μm以下では吸収量・反射量とも小さく書き込み感度、再生感度とも大きく取ることができない。

0.12μm以上では、ブリググループが塗設してしまい、トラッキング符号を得ることが困難となる。また、ピット形成が容易でなく、書き込み感度が低下する。

なお、このような記録層には、この他、他の

## 85

色素や、他のポリマーないしオリゴマー、各種可塑剤、界面活性剤、帯電防止剤、溶剤、触媒剤、安定剤、分散剤、酸化防止剤、そして架橋剤等が含有されていてもよい。

このような記録層を設けるには、基体上に、所定の溶媒を用いて塗布、乾燥すればよい。

なお、塗布に用いる溶媒としては、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系、酢酸ブチル、酢酸エチル、カルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のエーテル系、ないしトルエン、キシレン等の芳香族系、ジクロロエタン等のハロゲン化アルキル系、アルコール系などを用いればよい。

このような記録層を設ける基体は樹脂製である。

樹脂の材質としては、種々のものが可能である。

ただ、このような樹脂中、特に上記したような各種塗布用の樹脂、特にケトン系、エステル系、ハロゲン化アルキル等におかされやすく、本発明の下地層による効果が特に大きいのは、アクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂である。

そして、これらでは、書き込みおよび読み出し光に対し、実質的に透明であるので、書き込みおよび読み出しを基体裏面側から行うことができ、感度、S/N比等の点で有利であり、またホコリ対策等の実装上の点でも有利である。

さらに、成形性も良好であるので、トラッキング用の溝の形成も容易である。

アクリル樹脂としては、ポリメチルメタクリレート等、炭素原子数1~8の鎖状ないし環状のアルキル基をもつメタクリル酸エステルを主体とするコポリマーないしホモポリマーが好ましい。

また、ポリカーボネート樹脂としては、ビスフェノールAタイプが好ましい。

## 88

このような記録層の基体と反対側に設けられる表面層は酸化珪素膜からなる。

酸化珪素膜はスパッタリングや蒸着等で形成される。あるいは、種々の酸化珪素塗膜であってもよい。

形成される酸化珪素膜からなる表面層の組成は、 $SiO_2$ 近傍の組成をもつ。

表面層の厚みは $0.005 \sim 0.03 \mu m$ である。特に $0.008 \sim 0.012 \mu m$ であることが好ましい。

表面層が $0.005 \mu m$ 以下であれば光記録媒体としての書き込み読み出しの感度向上の効果が得られない。

表面層が $0.03 \mu m$ 以上となると、光記録媒体としての書き込み読み出しの感度はかえって低下してしまう。

このような表面層を設けることによって、詳細な機構は未だ説明されていないが、光記録媒体としての感度が上がり、S/N比が向上する。

そして、これらアクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂は、射出成形によって形成されたものであるとき、本発明の下地層の効果はより大きなものとなる。

なお、これらアクリル樹脂またはポリカーボネート樹脂の数平均重合度は、 $800 \sim 8000$ 程度であることが好ましい。

また、基体の記録層側表面には、トラッキング用の溝を形成しておくことが好ましい。

## 89

記録層と基体との間に介在される下地層は、表面層と同様に酸化珪素膜である。

この場合も、スパッタリング膜、蒸着膜、あるいは塗膜として形成される。

形成される酸化珪素膜からなる下地層の組成は $SiO_2$ 近傍の組成をもっている。

下地層が $0.005 \sim 0.05 \mu m$ である。特に $0.008 \sim 0.03 \mu m$ であることが好ましい。

下地層が $0.005 \mu m$ 以下であれば基体への耐溶剤性付与効果および耐熱性付与効果が不十分であり、 $0.05 \mu m$ 以上であれば、下地層により、蒸着に形成されたブリググループが埋められてしまい、トラッキング信号を大きく得ることができなくなってしまう。

以上のような下地層を設けることによって、光記録媒体としての感度がさらに上がり、S/N比がさらに向上する。

そして、基体に耐溶剤性と耐熱性が付与される。

## IV 発明の具体的効果

本発明は色素または色素組成物からなる記録層に酸化珪素からなる下地層を基体側に設け、基体と反対側に酸化珪素からなる表面層を設けるので光記録媒体としての書き込み感度が向上し、読み出しのS/N比が向上する。

また、耐溶剤性、耐熱性が向上し、S/N比の低下、感度の低下、消去性能の低下等が防止される。

## V 発明の具体的実施例

以下に本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

## 実施例

基体直径30mmの射出成形したMPI=2のPMMAブリググループ付基体上に、酸化珪素蒸着膜を設けた。膜厚は0.01μmである。

つぎにこの酸化珪素膜上にD10とQ<sup>3</sup>8からなる記録層をスピコートで設けた。膜厚

は0.07μmである。

さらに、この記録層上に、酸化珪素蒸着膜からなる表面層を同様に設けた。膜厚は0.008μmである。

以上を試料1とする。

試料1と同様な条件で表面層を作製した。表面層の膜厚は0.01μmとした。また、記録層の膜厚は0.06μmとする。下地層の膜厚は0.02μmとした。これを試料2とする。

試料1と同様な条件で表面層と下地層を作製し、記録層はD2とQ<sup>3</sup>8からなる記録層をスピコートで作製した。膜厚は0.07μmである。これを試料3とする。

つぎに、比較例として、試料1と同じ記録層を用い、表面層のみ設けた光記録媒体を比較例4とした。また、表面層も下地層も形成しない記録層のみの光記録媒体を比較例5とした。

以上の試料および比較例について、830nm

92

の半導体レーザーにて、基板裏面側からの反射率を測定した。また、830nm、10mWで基板側から書き込み、反射レベル比(消光比)2が得られる最小パルス幅(μs)の逆数を感度として測定した。

また、ヒューレットパッカード社製のスペクトラムアナライザーにて、バンド巾30KHzでのC/N比を測定した。

結果を表1に示す。

93

表 1

試料名	表面層 ( $\text{SiO}_2$ )	配線層 厚 ( $\mu\text{m}$ )	下地層 ( $\text{SiO}_2$ )	反射率 (%)	G/N比 (dB)	感度 ( $\times 10^{-1} \text{Hz}^{-1}$ )
1 (本発明)	0.008	0.07 D10+Q3-8	0.01	30	48	10
2 (本発明)	0.01	0.06 D10+Q3-8	0.02	31	48	9.5
3 (本発明)	0.008	0.07 D10+Q3-8	0.01	38	49	11
4 (比較例)	0.01	0.07 D10+Q3-8	-	30	48	8.3
5 (比較例)	-	0.07 D10+Q3-8	-	8	-	-

表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。

出願人 ティーディーケイ株式会社  
代理人 弁護士 石井 陽一

96

第1頁の続き

②発明者	高橋	一夫	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内
③発明者	黒岩	陽彦	東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内